農薬 305 成分の一斉分析への SIM/Scan 同時取り込みの適用

＜要旨＞　ポジティブリスト制に対応するためには、高感度な多成分一斉分析法が要求されます。しかしながら、300 成分以上の多成分分析では、高感度な SIM 測定の条件設定が極めて煩雑で困難を伴います。ここでは、SIM/Scan 同時取り込みを農薬 305 成分の高感度一斉分析へ適用した例を紹介します。さらに、この SIM/Scan メソッドは e-Method として、弊社から提供することが可能です。

Key Words: ポジティブリスト、農薬、多成分一斉分析、SIM/Scan 同時取り込み、e-メソッド

＊ ＊ ＊ ＊ ＊ ＊ ＊

1. はじめに

平成18年5月からのポジティブリスト制の施行により、基準が設定されていない農薬も一定量（0.01ppm）以上含まれる食品は流通が原則禁止されました。そのため、多種類の農薬を効率よく高感度に分析する手法が望まれています。厚生労働省通知法では、GC/MS 及び LC/MS による一斉分析法が採用されています。GC/MS で最も広く普及している四重極型での Scan 測定では、一律基準値 0.01ppm の検出が難しい農薬があるため、高感度な SIM モードを用いる必要がありますが、300 成分以上の多成分分析に適用すると、その条件設定は極めて煩雑で困難を伴います。近年、SIM 及び Scan を同時に取り込めるモードが開発され、Scan モードでは十分な感度が得られない農薬については SIM モードで測定することで、多成分の分析について高感度でかつ条件設定を簡便化することが可能となりました。農薬 305 成分について、SIM/Scan 同時取り込み条件の検討を行いましたので、本アプリケーションニュースで紹介します。

2. SIM/Scan 同時取り込み条件の検討

本同時取り込みモードでは、各ピークのデータポイント数を確保するため、通常より SIM ドゥエルタイムを減らすあるいは Scan サンプリングレートを減らし（スキャンスピードを上げる）、サイクル速度を速くする必要があります。そのため、SN 比が悪くなることが予想されますが、Scan のみ、SIM のみの取り込みの場合と感度はほとんど同じでした。Fig.1 に、SIM/Scan 同時取り込みと Scan のみ、SIM のみの測定の結果を示しました。Scan データでは、Scan のみから SIM/Scan 同時取り込みへ移行する時、Scan サンプリングレートを 2 分の 1 にしました（スキャンスピードを 2 倍にする）が、ノイズレベルの増加はほとんどありませんでした。SIM データでも、SIM のみから SIM/Scan 同時取り込みへ移行する時、SIM ドゥエルタイムを 2 分の 1 にしましたが、ノイズレベルの増加はほとんどありませんでした。

Scan 測定では、農薬 305 成分中 111 成分が濃度 20ppb（標準溶液）において SN 比 5 以下（定量イオンのマスクロマトグラム）であり、それらの 111 成分を SIM で測定することにしました。Fig.2 に、農薬 305 成分 20ppb の Scan での SN 比と対応する農薬数を示しました。その 111 成分のうち、hymexazol、trichlorfon、methoprene 1、triadimenol 2 及び pyrazoxyfen の 5 成分（20ppb）については SIM でも検出ができませんでした。

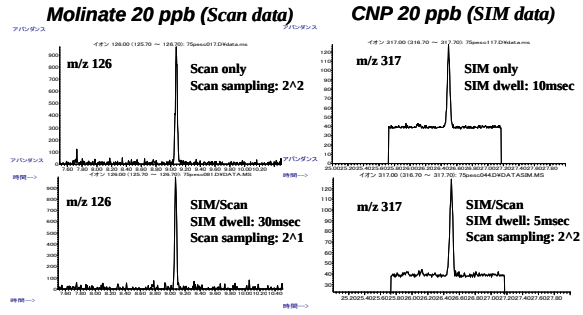

Fig.1 Scan モード、SIM モード及び SIM/Scan 同時取り込みによる測定結果

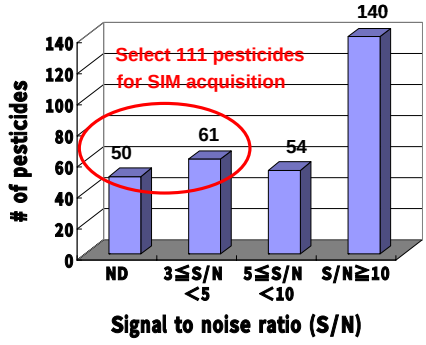

Fig.2 農薬 305 成分の Scan 感度

3．測定条件

装置: Agilent 6890 GC/5975 inert MSD with 7683 ALS
カラム: HP-5MSi 30m, 0.25mm, 0.25µm
注入量: 2µl
注入法: スプリットレス
注入口温度: 250°C
オーブン: 70 °C (2min)-25 °C /min-150 °C (0min)-3 °C /min-200 °C (0min)-8 °C /min-280 °C (10min)-10 °C /min-300°C(5min)
カラム流量: 1.7ml/min at 15.69psi（定圧力モード、リテンションタイムロッキング使用、chlorpyrifos methyl = 16.593min)
インターフェース温度: 280°C
イオン源温度: 230°C
チューニング: オートチューン
SIM/Scan 同時取り込み: スキャンレンジ, m/z 35-550（サンプリングレート 2^2）; SIM 用のイオン, 農薬 111 成分のターゲットイオン及びクオリファイアイオン（1つ）（ドゥエルタイムは通常値の約半分）

4．e-メソッド

今回の農薬305成分のSIM/Scan同時取り込みメソッドをケミステーションにより e-メソッド化しました。e-メソッドにより、ファイルを一つにすることができ、ケミステーションでインポートすることにより、簡単にそのメソッドを使用することができるようになります。その e-メソッドには、3.の GC/MS 測定条件、農薬 305 成分の定量データベース及びリテンションタイムロッキング（RTL）のキャリブレーションが含まれます。弊社では、この e-メソッドをお客様に無料でご提供しております。

5．まとめ

SIM/Scan同時取り込みにより、農薬305成分中300成分が 1 回の分析で測定可能でした（濃度 20ppb、試料換算 0.01ppm）。この SIM/Scan 同時取り込みは、多成分の農薬を測定する上で極めて有効なモードであることを確認できました。さらに、Scan データをデコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）で処理することで、926 化合物（農薬及び環境ホルモン）のスクリーニング分析も可能です。これにより、SIM/Scan 同時取り込みを用いると 300 成分程度のターゲット分析と 926 化合物のスクリーニング分析が 1 回の分析で可能となります。

6．農薬 305 成分の名前、リテンションタイム、ターゲットイオン及びクオリファイアイオンのリスト

Pk#	Compound	RT (min)	T-ion m/z	Q-ion m/z
1	Hymexazol	5.388	99	54
2	Dichlorvos	5.837	109	185
3	Nereistoxin oxalate	6.049	149	103
4	Dichlobenil	6.756	171	173
5	EPTC	6.811	128	189
6	Biphenyl	7.106	154	153
7	Butylate	7.616	146	156
8	Mevinphos	7.618	127	192
9	Chlormephos	7.755	234	154
10	Etridiazole	7.967	211	183
11	Trichlorfon	7.970	109	79
12	Thiocyclam	8.506	135	71
13	Methacrifos	8.590	180	240
14	OPP	8.798	170	169
15	Crimidine	8.827	156	158
16	DADK	8.862	154	83
17	Molinate	9.109	126	187
18	Omethoate	10.036	156	110
19	Xylylcarb	10.090	122	107
20	Tecnazene	10.256	261	259
21	Propachlor	10.367	120	176
22	Diphenylamine	10.513	169	168
23	Demeton-S-methyl	10.520	88	142
24	Ethoprophos	10.772	158	200
25	Chlorpropham	11.063	127	213
26	Dichlofluanid metabolite	11.151	200	92
27	Dibrom	11.233	109	145
28	Flusilazole metabolite	11.294	235	250
29	2,6-Dichlorobenzamide	11.400	173	189
30	Dioxabenzofos	11.457	216	183
31	Dicrotophos	11.527	127	193
32	Trifluralin	11.662	306	264
33	Monocrotophos	11.754	127	192
34	Benfluralin	11.750	292	276
35	Cadusafos	11.829	159	213
36	Sulfotep	11.840	322	202
37	Phorate	11.963	75	260
38	a-BHC	12.085	219	181
39	Thiometon	12.360	88	246
40	Desmedipham	12.380	181	135
41	Dicloran	12.546	206	176
42	Dimethoate	12.671	87	125
43	Simazine	12.892	201	186
44	Swep	13.060	187	219
45	Dimethipin	13.099	118	54
46	Atrazine	13.150	200	215
47	b-BHC	13.198	219	181
48	Tolylfluanid metabolite	13.373	214	106
49	Lindane	13.450	181	219
50	Quintozene	13.677	295	293
51	Pyroquilon	13.793	173	130
52	Cyanophos	13.775	243	109
53	Terbufos	13.795	231	288
54	Fonofos	13.883	246	109
55	Propyzamide	13.941	173	254
56	Pyrimethanil	14.138	198	199
57	Phosphamidon 1	14.480	264	127
58	Diazinon	14.487	179	304
59	d-BHC	14.545	219	183
60	Disulfoton	14.549	88	186

61	Prohydrojasmon	**14.627**	153	184
62	Terbacil	**14.645**	161	160
63	Chlorothalonil	**14.766**	266	264
64	Phenothiol	**14.840**	244	155
65	Isazophos	**15.058**	161	257
66	Tefluthrin	**15.084**	177	197
67	Etrimfos	**15.173**	292	181
68	Oxabetrinil	**15.309**	73	103
69	Iprobenfos	**15.350**	204	288
70	DA	**15.423**	199	184
71	Formothion	**15.531**	170	224
72	MCPB ethyl ester	**15.622**	87	115
73	Benfuresate	**15.966**	163	256
74	Propanil	**16.089**	161	163
75	Dichlofenthion	**16.171**	279	223
76	Dimethenamid	**16.226**	154	230
77	Phosphamidon 2	**16.260**	127	264
78	Metribuzin	**16.240**	198	199
79	Bromobutide	**16.252**	119	120
80	Acetochlor	**16.539**	146	223
81	Methyl parathion	**16.583**	263	125
82	Chlorpyrifos-methyl	**16.596**	286	288
83	Vinclozolin	**16.627**	285	287
84	Terbucarb	**16.679**	205	220
85	Simeconazole	**16.806**	121	278
86	Tolclofos-methyl	**16.802**	265	267
87	Simetryn	**16.820**	213	170
88	Alachlor	**17.022**	160	188
89	Ametryn	**17.110**	227	212
90	Cinmethylin	**17.275**	123	154
91	Fenchlorphos	**17.328**	285	287
92	Prometryn	**17.352**	226	241
93	Metalaxyl	**17.346**	206	249
94	Dithiopyr	**18.092**	354	306
95	Fenitrothion	**18.068**	277	260
96	ACN	**18.096**	172	207
97	Bromacil	**18.169**	205	207
98	Esprocarb	**18.245**	222	91
99	Pirimiphos-methyl	**18.315**	290	305
100	Dichlofluanid	**18.402**	123	224
101	Dimethylvinphos 1	**18.442**	295	297
102	Benthiocarb	**18.590**	100	257
103	Malathion	**18.807**	173	158
104	Metolachlor	**18.913**	162	238
105	Diethofencarb	**19.129**	267	124
106	Fenthion	**19.111**	278	169
107	Dimethylvinphos 2	**19.147**	295	297
108	4,4-Dichlorobenzophenor	**19.178**	250	139
109	Chlorpyrifos	**19.239**	314	286
110	Fenpropimorph	**19.257**	128	303
111	Parathion	**19.262**	291	235
112	Cyanazine	**19.327**	225	240
113	Triadimefon	**19.398**	208	210
114	Carbetamide	**19.515**	119	236
115	Isocarbophos	**19.591**	136	230
116	Phthalide	**19.726**	243	241
117	Bromophos	**20.065**	331	329
118	Fosthiazate 1	**20.090**	195	283
119	Diphenamid	**20.187**	167	72
120	Fosthiazate 2	**20.235**	195	283
121	Cyprodinyl	**20.546**	224	225
122	Methoprene 1	**20.855**	111	175
123	Pendimethalin	**20.993**	252	281
124	Penconazole	**21.014**	248	159
125	Dimethametryn	**21.084**	212	255
126	Ethychlozate	**21.104**	165	167
127	Captan	**21.221**	79	149
128	Pyrifenox 1	**21.219**	262	187
129	Tolyfluanid	**21.236**	137	238
130	Dimepiperate	**21.507**	145	119
131	Allethrin 1	**21.582**	123	136
132	Folpet	**21.585**	260	262
133	Isofenphos	**21.611**	213	255
134	Quinalphos	**21.645**	146	298
135	Triadimenol 1	**21.658**	168	128
136	Phenthoate	**21.722**	274	246
137	Mecarbam	**21.727**	329	296
138	Allethrin 2	**21.815**	123	136
139	Fipronil	**21.789**	367	369
140	Chinomethionat	**21.855**	206	234
141	Procymidone	**21.944**	283	285
142	Triadimenol 2	**22.044**	168	128
143	Methoprene 2	**22.302**	111	175
144	Methidathion	**22.289**	145	85
145	Ferimzone	**22.341**	239	132
146	Paclobutrazol	**22.538**	236	238
147	a-Endosulfan	**22.622**	195	241
148	Propaphos	**22.618**	304	220
149	Pyrifenox 2	**22.617**	262	187
150	Fenothiocarb	**22.724**	72	160
151	Trichlamide	**22.778**	148	121
152	Tetrachlorvinphos	**22.963**	329	331
153	Ditalimfos	**23.163**	299	243
154	Butachlor	**23.222**	160	188
155	Chlorfenson	**23.305**	302	111
156	Napropamide	**23.447**	72	271
157	Hexaconazole	**23.501**	214	216
158	Butamifos	**23.560**	286	200
159	Fenamiphos	**23.582**	303	154
160	Prothiofos	**23.760**	309	267
161	Flutolanil	**23.795**	173	281
162	Isoprothiolane	**23.880**	189	290
163	Profenofos	**23.908**	139	339
164	Uniconzole	**23.980**	234	236
165	Metominostrobin E	**24.042**	191	196
166	Fludioxonil	**24.058**	248	154
167	DEF	**24.121**	169	258
168	Pretilachlor	**24.119**	162	176
169	Diclobutrazol	**24.407**	270	272
170	Oxadiazon	**24.424**	175	258
171	Myclobutanil	**24.424**	179	150
172	Azaconazole	**24.534**	217	219
173	Buprofezin	**24.555**	105	172
174	Flusilazole	**24.595**	233	206
175	Nitrofen	**24.843**	283	285
176	Thifluzamide	**24.850**	194	447
177	Cyproconazole	**24.894**	222	224
178	Kresoxim-methyl	**24.898**	116	131
179	Isoxathion	**24.952**	105	313
180	b-Endosulfan	**25.143**	195	241
181	Fenoxanil	**25.263**	189	293
182	Cyflufenamid	**25.262**	412	321
183	Chlorfenapyr	**25.274**	59	247
184	Chlorobenzilate	**25.410**	251	253
185	Chloropropylate	**25.410**	251	253
186	Fensulfothion	**25.558**	293	308

187	Diniconazole	**25.546**	268	270
188	Oxadixyl	**25.881**	163	120
189	Pyiminobac-methyl (Z)	**25.940**	302	256
190	Ethion	**26.002**	231	384
191	Chlorthiophos	**26.118**	360	269
192	Mepronil	**26.273**	119	269
193	Sulprofos	**26.360**	322	156
194	Triazophos	**26.463**	161	257
195	Azamethiphos	**26.494**	215	184
196	Chlornitrofen	**26.500**	317	319
197	Carbophenothion	**26.647**	342	199
198	Benalaxyl	**26.743**	148	206
199	Fluacrypyrim	**26.728**	426	352
200	Edifenphos	**26.752**	173	310
201	Cyanofenphos	**26.817**	185	303
202	Lenacil	**26.860**	153	136
203	Propiconazole 1	**26.928**	261	175
204	Carfentrazone-ethyl	**26.928**	312	340
205	Chloridazon	**26.979**	221	220
206	Propiconazole 2	**27.141**	261	175
207	Trifloxystrobin	**27.324**	116	222
208	Pyriminobac-methyl (E)	**27.424**	302	330
209	Pyraflufen-ethyl	**27.422**	412	414
210	Tebuconazole	**27.442**	250	252
211	Thenylchlor	**27.471**	127	288
212	Captafol	**27.615**	79	183
213	Propargite 1	**27.715**	135	350
214	Propargite 2	**27.742**	135	350
215	Diflufenican	**27.798**	394	266
216	Piperonyl butoxide	**27.917**	176	177
217	Bioresmethrin	**28.016**	171	123
218	Nitralin	**28.186**	316	274
219	Pyributicarb	**28.344**	165	108
220	Chlomethoxynil	**28.368**	313	266
221	Iprodione	**28.416**	314	316
222	Bromuconazole 1	**28.455**	295	293
223	Phosmet	**28.510**	160	317
224	Pyridaphenthion	**28.534**	340	199
225	Tetramethrin 1	**28.625**	164	123
226	Bromopropylate	**28.643**	341	339
227	EPN	**28.665**	157	185
228	Fenoxycarb	**28.718**	186	116
229	Piperophos	**28.864**	320	84
230	Bifenthrin	**28.872**	181	166
231	Tetramethrin 2	**28.843**	164	123
232	Bifenazate	**28.856**	258	300
233	Fenpropathrin	**29.020**	265	97
234	Indanofan	**29.088**	174	310
235	Etoxazole	**29.090**	359	300
236	Tebufenpyrad	**29.102**	318	333
237	Bifenox	**29.198**	341	343
238	Bromuconazole 2	**29.197**	293	295
239	Anilofos	**29.265**	226	125
240	Clomeprop	**29.283**	288	120
241	Tetradifon	**29.394**	227	356
242	Phenothrin 1	**29.441**	123	183
243	Iprodione metabolite	**29.462**	329	331
244	Furametpyr	**29.544**	157	298
245	Phenothrin 2	**29.604**	123	183
246	Azinphos-methyl	**29.667**	160	132
247	Phosalone	**29.698**	182	367
248	Pentoxazone	**29.753**	285	70
249	Leptophos	**29.753**	377	375
250	Pyriproxyfen	**29.889**	136	226
251	Mefenacet	**29.994**	192	148
252	Cyhalofop butyl	**30.068**	357	256
253	Cyhalothrin 1	**30.130**	181	197
254	Amitraz	**30.180**	162	293
255	Furametpyr metabolite	**30.234**	296	157
256	Cyhalothrin 2	**30.419**	181	197
257	Fenarimol	**30.430**	139	330
258	Azinphos-ethyl	**30.672**	132	160
259	Pyrazophos	**30.708**	221	373
260	Acrinathrin	**30.751**	181	289
261	Pyraclofos	**30.867**	360	194
262	Dialifos	**30.864**	208	357
263	Fenoxaprop ethyl	**30.993**	288	361
264	Bitertanol 1	**31.257**	170	168
265	Bitertanol 2	**31.399**	170	168
266	Spirodiclofen	**31.384**	312	71
267	Permethrin 1	**31.415**	183	163
268	Pyridaben	**31.564**	147	364
269	Permethrin 2	**31.599**	183	163
270	Fluquinconazole	**31.675**	340	342
271	Dioxathion	**31.886**	271	153
272	Etobenzanid	**32.007**	179	304
273	Butafenacil	**32.042**	331	333
274	Cafenstrole	**32.202**	100	188
275	Fenbuconazole	**32.212**	129	198
276	Cyfluthrin 1	**32.297**	206	226
277	Cyfluthrin 2	**32.438**	206	226
278	Cyfluthrin 3	**32.555**	206	226
279	Cyfluthrin 4	**32.619**	206	226
280	Cypermethrin 1	**32.770**	181	209
281	Halfenprox	**32.839**	263	265
282	Cypermethrin 2	**32.770**	181	209
283	Quizalofop-ethyl	**32.984**	372	299
284	Cypermethrin 3	**32.928**	181	209
285	Cypermethrin 4	**33.132**	181	209
286	Flucythrinate 1	**33.139**	199	451
287	Ethofenprox	**33.239**	163	135
288	Flucythrinate 2	**33.473**	199	451
289	Silafluofen	**33.516**	179	286
290	Pyrimidifen	**34.029**	184	186
291	Fenvalerate 1	**34.384**	167	419
292	Flumioxazin	**34.412**	354	287
293	Fenvalerate 2	**34.797**	167	419
294	Fluvalinate 1	**34.810**	250	252
295	Fluvalinate 2	**34.943**	250	252
296	Difenoconazol 1	**35.193**	323	325
297	Difenoconazol 2	**35.339**	323	325
298	Pyrazoxyfen	**35.528**	105	367
299	Indoxacarb	**35.935**	218	150
300	Deltamethrin&Tralomethr	**35.974**	253	251
301	Azoxystrobin	**36.678**	344	388
302	Dimethomorph 1	**36.731**	301	387
303	Tolfenpyrad	**36.889**	383	171
304	Dimethomorph 2	**37.500**	301	387
305	Fluthiacet-methyl	**39.143**	405	403

[MS-200703-001]

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp

Agilent Technologies